



**Ninth International Symposium on
Environment, Catalysis and Process Engineering
ECGP'9 - 2010**

Settat – Morocco, April 13th, 14th, 2010

**THE NINTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON
ENVIRONMENT, CATALYSIS AND PROCESS
ENGINEERING ECGP'9 13 – 14 APRIL 2010
SETTAT – MOROCCO**

SESSION IV Catalysis/ Catalyse

Moroccan Association of Catalysis and Environment – AMCE, BP. 6027, Fès - Adarissa, Fez- Morocco
Tel : +212.661.081.734, Fax: +212.535.606.730 Email: i2sm.morocco@gmail.com, Site Web :
www.amcemorocco.ma
Bank account N°: 007 270 000000895302289 07– ATTIJARIWafa BANK – Fez Hay Saada, Fez - Morocco

INFLUENCE DE LA BIOMASSE SUR LES RENDEMENTS DES PRODUITS DE PYROLYSE CATALYTIQUE

*Collard F.X.¹, Kabore M.¹, Valette J.², Blin J.^{1,2}

¹ *Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburants, Rue de la Science 01BP594 Ouagadougou 01 Burkina-Faso, xavier.collard@2ie-edu.org*

² *CIRAD-PERSYST, UPR Biomasse Energie, TA B-42/16, 73 Avenue J.-F. Breton, 34398 Montpellier Cedex 5, France*

ABSTRACT

Une approche innovante pour limiter la quantité de goudron lors des conversions thermochimiques consiste à introduire, préalablement à l'étape de pyrolyse, des précurseurs métalliques dans la biomasse. La pyrolyse d'échantillons de hêtre, d'eucalyptus et de bagasse de canne à sucre imprégnés de fer, de nickel ou d'un mélange de ces 2 métaux a été étudiée dans un four tubulaire à 710°C. Avec un même protocole d'imprégnation, la bagasse est la biomasse qui a adsorbé la plus grande quantité de métaux, ce qui explique un effet catalytique plus marqué (diminution de la teneur en goudron jusqu'à 70%) qu'avec les deux bois. Au niveau de la composition des gaz formés, l'effet catalytique est également logique par rapport à la quantité de métaux contenus dans la biomasse, à l'exception de l'augmentation des productions de CO₂ et de H₂ qui sont particulièrement élevées avec l'eucalyptus. L'imprégnation avec le mélange fer-nickel peut conduire à un effet catalytique complémentaire et plus intense qu'avec un seul métal. L'augmentation de la production de H₂ peut atteindre 112%.

Abstract

An innovative catalytic way to reduce tar formation during thermochemical conversion consists in introducing metallic precursors in biomass by impregnation before the pyrolysis step. Pyrolysis of beech wood, eucalyptus and sugarcane bagasse impregnated with iron, nickel or a mixture of these two metals were performed at 710°C in a horizontal tubular reactor. With the same impregnation procedure, bagasse adsorbed the most important metal quantities, leading to a more marked catalytic effect (tar decrease up to 70%) than with wood. According to gas composition, catalytic effect is also consistent with metal content in biomass, except for CO₂ and H₂ productions, which increase particularly with eucalyptus. Impregnation in a nickel-iron mixture leads to complementary and more powerful catalytic effects. H₂ production increase can reach up to 112%.

Mots-clés : pyrolyse, biomasse, catalyse, goudron, hydrogen

Keywords: pyrolysis, biomass, catalysis, tar, hydrogen

1) INTRODUCTION

La biomasse est une ressource prometteuse pour répondre aux besoins énergétiques croissants des pays industrialisés et en développement. Elle présente l'avantage de pouvoir fournir des vecteurs énergétiques sous forme solide, liquide ou gazeuse. En outre, son utilisation accompagnée d'une stratégie de gestion durable de la ressource permet de restaurer les terres dégradées et en fait une énergie neutre au niveau des rejets de carbone.

La pyrolyse consiste en une conversion de la biomasse par traitement thermique en absence d'oxygène qui conduit à la formation de produits solides (charbon), liquides (huile de pyrolyse ou bio-oil composée d'eau et de molécules organiques) et d'un gaz combustible. Un mélange gazeux appelé gaz de synthèse peut ensuite être généré par reformage des gaz obtenus par pyrolyse, ou par gazéification du charbon. Ce gaz peut être valorisé par conversion Fischer-Tropsch pour la production de carburants de seconde génération, ou pour la production d'hydrogène pour alimenter les piles à combustibles. Cependant, l'un des principaux verrous technologiques au développement de cette filière est la formation de goudrons qui limitent les rendements, encrassent les installations et dont la concentration dans le gaz de synthèse dépasse les spécifications requises pour les applications de type Fischer-Tropsch ou pile à combustible. Différentes méthodes de lavage du gaz ou employant des catalyseurs ont été explorées pour éliminer ces goudrons [1], mais ces procédés sont coûteux énergétiquement. Le Cirad et le 2iE travaillent en collaboration sur une approche innovante qui consiste à introduire des précurseurs métalliques dans la biomasse avant l'étape de pyrolyse [2-3]. Bru et al. ont montré que des précurseurs comme le fer ou le nickel sont activés au cours de la pyrolyse pour catalyser certaines réactions, avec pour conséquence une diminution de la formation des molécules organiques contenues dans les goudrons, ainsi qu'une forte progression de la production d'hydrogène [2].

Afin d'étudier l'influence de la nature de la biomasse sur les réactions catalytiques, trois biomasses ont été imprégnées dans des solutions contenant des sels de fer, de nickel ou d'un mélange de ces deux métaux. Les rendements de pyrolyse ont été étudiés dans un four tubulaire horizontal équipé pour récupérer les différents produits.

2) MATERIEL ET METHODES

Les trois biomasses étudiées sont deux bois (hêtre et eucalyptus) et un résidu agricole (bagasse de canne à sucre) qui ont été broyés de manière à obtenir des particules de granulométrie comprise entre 1mm et 1,6mm. Les précurseurs métalliques sont des nitrates de fer (III) ou des nitrates de nickel (II) afin de poursuivre les travaux menés au Cirad et au 2iE.

2.1) Imprégnation de la biomasse

L'insertion des métaux dans la biomasse se fait par voie humide : la biomasse est immergée dans une solution aqueuse contenant les sels métalliques. Un volume de 250mL de solution d'imprégnation est versé dans un cristalliseur contenant 50g biomasse. Après 2h d'imprégnation, la biomasse est filtrée sur Büchner, lavée avec 250mL d'eau distillée, puis séchée à 60°C pendant 24h. L'échantillon est nommé suivant l'exemple du Tableau 1, selon la nature de la biomasse (E pour eucalyptus, B pour bagasse et H pour hêtre) et le métal utilisé comme catalyseur (Fe pour fer et Ni pour nickel) avec la concentration molaire de la solution d'imprégnation (0,1M ou 0,5M). Un échantillon (Mix) a également été préparé à partir d'une solution d'imprégnation contenant un mélange de fer et de nickel, chaque métal à la concentration de 0,25M. Afin d'avoir une référence (ref) pour s'assurer de l'effet du catalyseur, des échantillons de biomasse ont suivi le même protocole avec une imprégnation dans des solutions sans catalyseur. Pour chaque biomasse, un échantillon non imprégné (brut) a également été analysé. La teneur en métaux des échantillons a été déterminée par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP) suite à une étape de minéralisation.

2.2) Pilote de pyrolyse

Le montage expérimental employé pour la pyrolyse des échantillons est présenté sur la Figure 1.

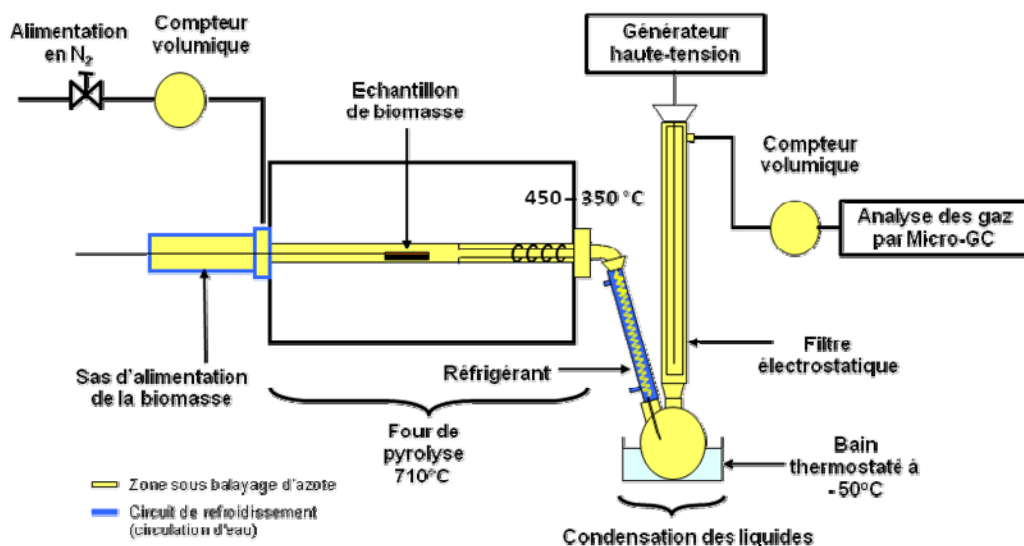


Figure 1 : schéma du pilote de pyrolyse

L'échantillon est introduit en quelques secondes dans un four préchauffé à 710°C et soumis à un balayage d'azote de 20nL/h. Les produits de décomposition sont entraînés vers un système

qui permet de condenser la fraction liquide. Les gaz incondensables sont piégés en aval dans un sac d'échantillonnage. En fin d'expérience, le charbon est refroidi et pesé. La fraction liquide est reprise dans une masse connue d'isopropanol ; sa teneur en eau est ensuite déterminée par Karl-Fischer et la composition des molécules organiques est analysée par GC-MS. Les gaz contenus dans le sac d'échantillonnage sont dosés par Micro-GC.

3) RESULTATS ET DISCUSSION

3.1) Influence de la nature de la biomasse sur l'imprégnation

Le fer est adsorbé dans la biomasse en quantités plus importantes que le nickel (Figure 2), ce qui est cohérent par rapport à l'ordre de sélectivité des cations sur la biomasse : les liaisons se forment en plus grandes proportions avec un cation trivalent qu'avec un divalent [4]. La forte capacité d'adsorption d'eau de la bagasse par rapport aux bois constatée lors des expériences d'imprégnation explique que plus de catalyseurs métalliques aient été fixés sur cette biomasse. La solution d'imprégnation du mélange fer (0,25M) - nickel (0,25M) contient la même quantité molaire de métaux que les solutions de fer ou de nickel à 0,5M.

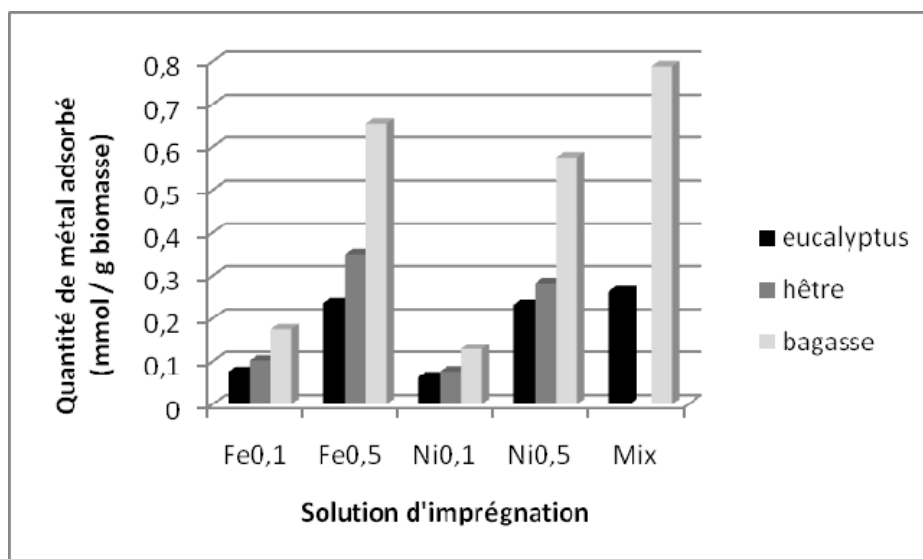


Figure 2 : Evolution de la quantité de métal adsorbé en fonction de la biomasse

Des essais d'adsorption avec des mélanges binaires d'ions métalliques montrent une compétitivité variable sur les différents sites d'adsorption. En effet, Fiol et al. ont montré que pour certains mélanges la quantité d'ions adsorbés est sensiblement la même que dans le cas d'une solution avec une seule espèce, tandis que pour d'autres, elle peut augmenter de près de 35% [5]. Dans le cas du mélange fer-nickel, la Figure 2 montre que les deux métaux ne se fixent sans doute pas exactement sur les mêmes sites de la biomasse puisque la quantité de métal adsorbée est plus forte avec le mélange qu'avec le fer ou le nickel seul.

3.2) Influence de la nature de la biomasse lors de la pyrolyse catalytique

Les rendements des produits de pyrolyse avec ou sans catalyseur sont présentés Tableau 1 pour chaque biomasse. Sans catalyseur, la pyrolyse du bois de hêtre donne une répartition des produits plus proche de celle de la bagasse que de celle du bois d'eucalyptus (Figure 3). L'analyse immédiate explique ce résultat, l'eucalyptus contient plus de carbone fixe et moins de matières volatiles que les autres biomasses de cette étude.

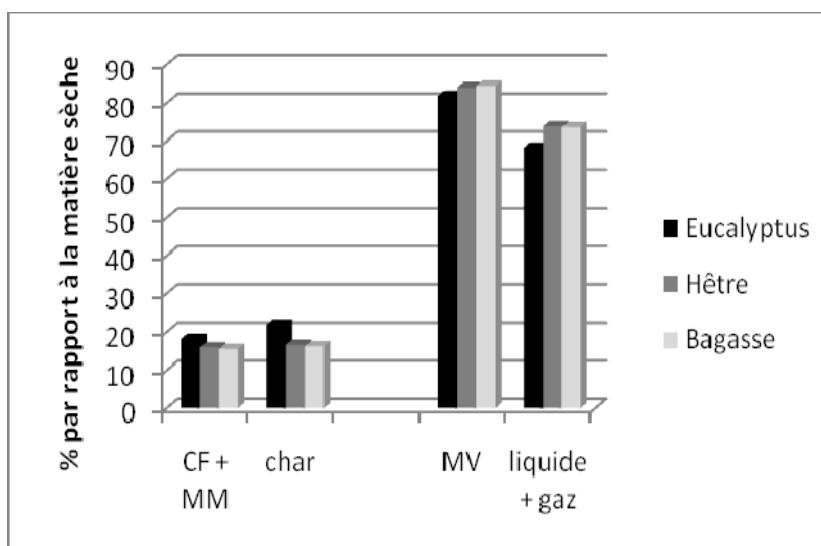


Figure 3 : corrélation entre l'analyse immédiate et les rendements de pyrolyse sans catalyseur, CF : carbone fixe, MM : matières minérales, MV : matières volatiles

Les variations obtenues au niveau des rendements de pyrolyse entre les échantillons bruts et de référence peuvent s'expliquer par le fait que l'imprégnation sans catalyseur a certainement eu la même influence qu'un lavage. Elle a provoqué une diminution de la teneur en métaux alcalins (Na, K) et alcalino-terreux (Mg, Ca), qui sont également connus pour être des précurseurs de catalyseurs en pyrolyse [6]. Les effets catalytiques des différentes espèces métalliques observés par Bru et al. sont confirmés avec chaque biomasse. Par rapport à la référence (imprégnation sans catalyseur), la diminution de la teneur en goudron est plus forte pour les échantillons imprégnés au fer (Tableau 1), tandis que l'augmentation de la production d'hydrogène est plus marquée avec ceux imprégnés au nickel (Figure 4).

Tableau 1 : Rendements de pyrolyse (en % par rapport à la masse de biomasse)

Nom échantillon	Précurseur métallique et concentration	Char	Eau	Molécules organiques	Gaz	Bilan massique
E brut	-	21,9	20,3	12,5	35,5	90,2
Eref	-	18,7	18,8	12,9	37,6	88,0
E Fe 0,1	Fe 0,1M	19,8	19,4	11,9	38,9	90,0
E Fe 0,5	Fe 0,5M	22,3	20,7	7,1	39,7	89,8
E Ni 0,1	Ni 0,1M	18,0	19,1	11,1	42,0	90,3
E Ni 0,5	Ni 0,5M	19,4	18,5	10,9	41,6	90,4
Emix	Fe 0,25M - Ni 0,25M	21,1	20,2	8,9	40,2	90,5

B brut	-	16,2	17,9	12,9	42,8	89,8
Bref	-	13,5	17,5	11,7	45,0	87,6
B Fe 0,1	Fe 0,1M	15,8	20,5	8,0	46,5	90,9
BFe0,5	Fe 0,5M	18,4	22,7	3,8	44,8	89,7
B Ni 0,1	Ni 0,1M	13,3	17,1	9,7	47,7	87,9
B Ni 0,5	Ni 0,5M	16,9	20,1	6,8	46,4	90,3
Bmix	Fe 0,25M - Ni 0,25M	17,0	19,9	3,6	48,1	88,6
Hbrut	-	16,6	17,0	13,9	42,9	90,4
Href	-	15,6	17,9	10,8	45,9	90,1
HFe0,1	Fe 0,1M	16,8	18,9	11,1	39,3	86,2
HFe0,5	Fe 0,5M	20,6	20,7	5,0	42,1	88,3
HNi0,1	Ni 0,1M	14,3	16,4	10,6	43,4	84,7
HNi0,5	Ni 0,5M	17,6	17,9	9,7	43,5	88,8

Globalement la variation de l'intensité des effets catalytiques constatés est logique au vu des proportions de métaux imprégnés dans les différentes biomasses. Plus grande est la quantité de précurseurs adsorbés, plus l'augmentation des rendements en charbon et en eau, et la diminution de la teneur en goudrons sont prononcées.

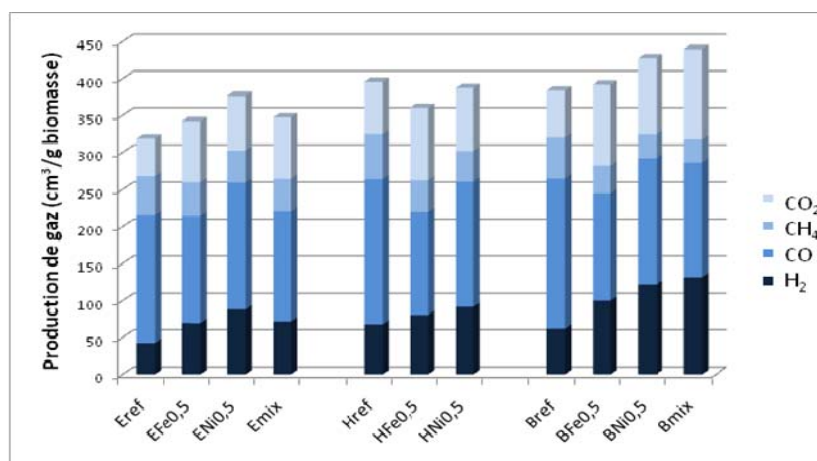


Figure 4 : Effet des catalyseurs sur la production de gaz selon la biomasse

Au niveau de la fraction gazeuse, les tendances sont les mêmes pour la diminution de CO, CH₄, C₂H₄ et C₂H₆. Par contre, l'augmentation des productions de H₂ et de CO₂ avec l'eucalyptus se révèle être bien plus forte qu'avec le hêtre et même comparable à celle obtenue avec la bagasse, malgré une quantité de catalyseurs presque trois fois plus faible (Figure 5).

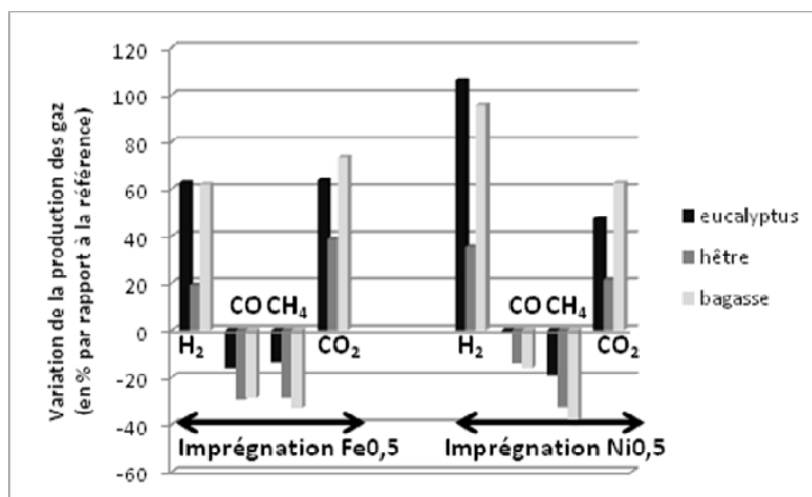


Figure 5 : Evolution des gaz formés (en % par rapport à la référence) selon la biomasse

3.3) Imprégnation au mélange fer – nickel

Les échantillons imprégnés avec le mélange fer-nickel ont été préparés à partir d'eucalyptus et de bagasse. Avec l'eucalyptus, l'effet catalytique du mélange est intermédiaire entre ceux du fer et du nickel. Par contre, avec la bagasse, l'effet du mélange est plus fort que celui des solutions d'imprégnation avec un seul métal, tant pour limiter la formation de goudrons (-70,1% avec le Mix contre -68,5% avec Fe_{0,5}) que pour augmenter celle d'hydrogène (+112% avec le Mix contre +95,5% avec Ni_{0,5}). Cette différence peut encore se justifier par rapport à la quantité de précurseurs adsorbés par la biomasse. Avec chaque biomasse, l'imprégnation dans le mélange a bien permis une augmentation de la quantité de métaux fixés, mais celle-ci est presque deux fois plus élevée avec la bagasse (+11,4% avec l'eucalyptus et +20,5% avec la bagasse).

4) CONCLUSION

La manipulation dans le four tubulaire horizontal confirme l'effet des catalyseurs étudiés avec les différentes biomasses testées. Le fer est plus indiqué pour limiter la production de goudrons tandis que le nickel permet une plus forte augmentation de la production d'hydrogène. A partir des 3 biomasses testées, la bagasse est celle qui a adsorbé le plus de métaux, ce qui explique un effet catalytique plus important. Cependant celui-ci n'est pas toujours proportionnel à la concentration de métal fixé. Certaines biomasses peuvent être plus sensibles que d'autres par rapport à l'action d'un catalyseur, notamment par rapport à l'évolution des productions d'hydrogène et de dioxyde de carbone. De nouvelles expériences à partir d'échantillons de biomasses de différentes natures imprégnées des mêmes concentrations de précurseurs métalliques permettra une comparaison plus précise de

l'influence de la biomasse sur les rendements de pyrolyse catalytique. Une imprégnation avec un mélange de deux métaux peut s'avérer intéressante lorsqu'elle conduit à une plus grande quantité de métal adsorbé, avec pour conséquence un effet catalytique complémentaire et plus marqué.

Revue :

1 Han J. and Kim H. (2008) The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* ; **12**(2), 397-416.

2 Bru K., Blin J., et al. (2007) Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* ; **78**(2), 291-300.

3 Richardson Y., Blin J., et al. (2010) In-situ formation of Ni metal nanoparticles during pyrolysis of Ni (II) impregnated wood. *Applied Catalysis A: General*, In Press, Accepted Manuscript.

5 Fiol N., Villaescusa I., et al. (2006) Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology* ; **50**(1), 132-140.

6 Nik-Azar M., Hajaligol M.R., et al. (1997) Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood. *Fuel Processing Technology* ; **51**(1-2), 7-17.

Livre :

4 Talibudeen O., Greenland D.J., Hayes M.H.B (Eds.) (1981) *The Chemistry of Soil Processes: Cation Exchange in Soils*. Wiley, New York.